# Rec'd PCT/PTO 0 3 MAR 2005 1/JP 03/11309 04.09.03

# 日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2002年 9月25日

REC'D 2 3 OCT 2003

WIPO

**PCT** 

出 願 番 号 Application Number:

特願2002-278657

[ST. 10/C]:

[JP2002-278657]

出 願 人
Applicant(s):

日本碍子株式会社

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2003年10月10日





【書類名】

特許願

【整理番号】

WP04150

【提出日】

平成14年 9月25日

【あて先】

特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】

B01J 35/04 301

C04B 38/00 303

C04B 38/00 304

C04B 38/06

【発明の名称】

ハニカム触媒担体及びその製造方法

【請求項の数】

20

【発明者】

【住所又は居所】

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式

会社内

【氏名】

平井 貞昭

【特許出願人】

【識別番号】

000004064

【氏名又は名称】

日本碍子株式会社

【代理人】

【識別番号】

100088616

【弁理士】

【氏名又は名称】

渡邉 一平

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

009689

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 9001231

【プルーフの要否】



【発明の名称】 ハニカム触媒担体及びその製造方法

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 多数の細孔を有する多孔質体からなり、流体の流路となる複数の セルを有するハニカム状に形成されたセル構造体と、前記セル構造体の外周部を 被覆するように配設された、多孔質体からなる外壁とを備えてなるハニカム触媒 担体であって、

前記セル構造体を構成する多孔質体のうち所定厚さの最外周部分に、燃焼により焼失する非水溶性の有機物質、又は無機物質が含浸された含浸部分が形成されてなることを特徴とするハニカム触媒担体。

【請求項2】 前記含浸部分が、前記セル構造体を構成する多孔質体の他の部分よりも下記式(1)に規定される透過性が低い請求項1に記載のハニカム触媒担体。

## 【数1】

$$k = \frac{\mu \cdot L}{A} \cdot \left(\frac{\Delta Q}{\Delta P}\right) \qquad \cdots (1)$$

k:透過性 (μm²)

μ:20℃における空気の粘性係数(μPa・秒)

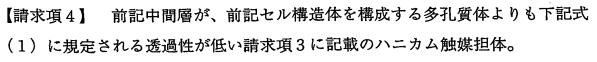
L:サンプル厚(mm)

A:サンプルの空気透過面積(cm²)

△Q/△P:流出空気流量/圧縮空気圧の傾き((cc/秒)/psi)

【請求項3】 多数の細孔を有する多孔質体からなり、流体の流路となる複数の セルを有するハニカム状に形成されたセル構造体と、前記セル構造体の外周部を 被覆するように配設された、多孔質体からなる外壁とを備えてなるハニカム触媒 担体であって、

前記セル構造体の外周部と、前記外壁の内周面との間に、無機物質からなる中間層が形成されてなること特徴とするハニカム触媒担体。



【数2】

$$k = \frac{\mu \cdot L}{A} \cdot \left(\frac{\Delta Q}{\Delta P}\right) \qquad \cdots (1)$$

k:透過性 (μ m²)

μ:20℃における空気の粘性係数(μPa・秒)

L:サンプル厚(mm)

A:サンプルの空気透過面積(cm²)

△Q/△P:流出空気流量/圧縮空気圧の傾き((cc/秒)/psi)

【請求項 5 】 前記含浸部分又は前記中間層の前記透過性が、 $0.70 \mu m^2$ 以下である請求項 $1\sim 4$  のいずれか一項に記載のハニカム触媒担体。

【請求項6】 多数の細孔を有する多孔質体からなり、流体の流路となる複数の セルを有するハニカム状に形成されたセル構造体と、前記セル構造体の外周部を 被覆するように配設された、多孔質体からなる外壁とを備えてなるハニカム触媒 担体であって、

前記外壁を構成する多孔質体のうち所定厚さの最外周部分に、燃焼により焼失する非水溶性の有機物質、又は無機物質が含浸された含浸部分が形成されてなることを特徴とするハニカム触媒担体。

【請求項7】 前記含浸部分が、前記外壁を構成する多孔質体の他の部分よりも下記式(1)に規定される透過性が低い請求項6に記載のハニカム触媒担体。

【数3】

$$k = \frac{\mu \cdot L}{A} \cdot \left(\frac{\Delta Q}{\Delta P}\right) \qquad \cdots (1)$$

k:透過性 (μm²)

 $\mu:20$  Cにおける空気の粘性係数 ( $\mu$  Pa・秒)

L:サンプル厚(mm)

A:サンプルの空気透過面積 (cm²)

 $\Delta Q/\Delta P$ :流出空気流量/圧縮空気圧の傾き((cc/秒)/psi)

【請求項8】 多数の細孔を有する多孔質体からなり、流体の流路となる複数の セルを有するハニカム状に形成されたセル構造体と、前記セル構造体の外周部を 被覆するように配設された、多孔質体からなる外壁とを備えてなるハニカム触媒 担体であって、

前記外壁を構成する多孔質体の全体が、燃焼により焼失する非水溶性の有機物質、又は無機物質が含浸された含浸部分であることを特徴とするハニカム触媒担体。

【請求項9】 多数の細孔を有する多孔質体からなり、流体の流路となる複数の セルを有するハニカム状に形成されたセル構造体と、前記セル構造体の外周部を 被覆するように配設された、多孔質体からなる外壁とを備えてなるハニカム触媒 担体であって、

前記外壁の外周部を被覆するように、燃焼により焼失する非水溶性の有機物質、又は無機物質からなる被膜が形成されてなることを特徴とするハニカム触媒担体。

【請求項10】 前記被膜が、前記外壁を構成する多孔質体よりも下記式(1)に規定される透過性が低い請求項9に記載のハニカム触媒担体。



$$k = \frac{\mu \cdot L}{A} \cdot \left(\frac{\Delta Q}{\Delta P}\right) \qquad \cdots (1)$$

k:透過性 (μm²)

μ:20℃における空気の粘性係数(μPa・秒)

L:サンプル厚(mm)

A:サンプルの空気透過面積(cm²)

△Q/△P:流出空気流量/圧縮空気圧の傾き((cc/秒)/psi)

【請求項11】 前記含浸部分を含む外壁、前記外壁を構成する多孔質体の全体、又は前記被膜が形成された外壁の前記透過性が、 $0.04 \mu m^2$ 以下である請求項 $6\sim10$ のいずれか一項に記載のハニカム触媒担体。

【請求項12】 前記有機物質が、石油系炭化水素油、シリコーンオイル、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、ワックス、又はこれらの混合物である請求項1、2、5~8、11のいずれか一項に記載のハニカム触媒担体。

【請求項13】 前記無機物質が、セラミックゾル、アルキルシラン化合物、又はこれらの混合物である請求項1、2、又は5~11のいずれか一項に記載のハニカム触媒担体。

【請求項14】 前記無機物質が、1種又は2種以上のセラミックである請求項3~5、又は9~11のいずれか一項に記載のハニカム触媒担体。

【請求項15】 前記有機物質が、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、ワックス、或いは天然又は合成のゴムである請求項9~11のいずれか一項に記載のハニカム触媒担体。

【請求項16】 多数の細孔を有する多孔質体からなり、流体の流路となる複数のセルを有するハニカム状に形成されたセル構造体において、前記セル構造体を構成する多孔質体のうち所定厚さの最外周部分に、燃焼により焼失する非水溶性の有機物質、又は無機物質を含浸して含浸部分を形成した後、前記セル構造体の外周部を被覆するように多孔質体からなる外壁を配設することを特徴とするハニ



カム触媒担体の製造方法。

【請求項17】 多数の細孔を有する多孔質体からなり、流体の流路となる複数 のセルを有するハニカム状に形成されたセル構造体の外周部に、無機物質を付着 させて中間層を形成した後、前記中間層を被覆するように多孔質体からなる外壁 を配設することを特徴とするハニカム触媒担体の製造方法。

【請求項18】 多数の細孔を有する多孔質体からなり、流体の流路となる複数 のセルを有するハニカム状に形成されたセル構造体の外周部を被覆するように多 孔質体からなる外壁を配設した後、前記外壁を構成する多孔質体のうち所定厚さ の最外周部分に、燃焼により焼失する非水溶性の有機物質、又は無機物質を含浸 して含浸部分を形成することを特徴とするハニカム触媒担体の製造方法。

【請求項19】 多数の細孔を有する多孔質体からなり、流体の流路となる複数 のセルを有するハニカム状に形成されたセル構造体の外周部を被覆するように多 孔質体からなる外壁を配設した後、前記外壁を構成する多孔質体の全体に、燃焼 により焼失する非水溶性の有機物質、又は無機物質を含浸して含浸部分を形成す ることを特徴とするハニカム触媒担体の製造方法。

【請求項20】 多数の細孔を有する多孔質体からなり、流体の流路となる複数 のセルを有するハニカム状に形成されたセル構造体の外周部を被覆するように多 孔質体からなる外壁を配設した後、前記外壁の外周部を被覆するように、燃焼に より焼失する非水溶性の有機物質、又は無機物質を付着させて被膜を形成するこ とを特徴とするハニカム触媒担体の製造方法。

### 【発明の詳細な説明】

## [0001]

【発明の属する技術分野】 本発明は、流体の流路となる複数のセルを有するハ ニカム状に形成されたセル構造体と、そのセル構造体の外周部を被覆するように 配設された外壁とを備えてなるハニカム触媒担体及びその製造方法に関する。詳 しくは、触媒担持工程において、外壁におけるクラックの発生や外壁の剥離を有 効に防止することができ、かつ、ハニカム触媒担体の各部分における触媒成分の 濃度分布を均一化し得るハニカム触媒担体及びその製造方法に関する。

[0002]

# 2 0 0 2 = 2 1 8 0 S

【従来の技術】 自動車の排ガス中の窒素酸化物(NOX)、一酸化炭素(CO)及び炭化水素(HC:Hydro Carbon)等を浄化する触媒を担持するための触媒担体として、セラミックからなるハニカム構造の触媒担体(ハニカム触媒担体)が用いられている。ハニカム触媒担体は、多数の細孔を有する多孔質体からなるとともに、流体の流路となる複数のセルを有するハニカム状に形成されており、その複数のセルの内部(セルを区画する隔壁)に触媒液を含浸させ、乾燥し、焼き付けることによって、触媒を担持させることができる。

【0003】 そして、ディーゼルエンジン車の排ガス規制が問題となっている近年にあっては、トラックやバス等の排気量が大きい大型車両に搭載するために、大型のハニカム触媒担体の需要が多い。このような大型のハニカム触媒担体は、極めて薄い隔壁によって区画されたハニカム構造体であるが故に、機械的強度が低いという問題がある。そこで、ハニカム触媒担体をはじめとする大型のハニカム構造体においては、機械的強度を向上させ、使用時の変形や破損等を防止するために、補強手段を配設することが行われている。例えば、図2に示すように、ハニカム構造のセル構造体21の外周部に外壁26を設けて機械的強度を向上させることが提案されている(例えば、特許文献1、特許文献2参照)。

## [0004]

## 【特許文献1】

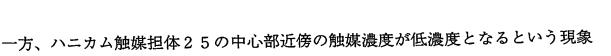
実用新案第2090481号公報

## 【特許文献 2】

特許第2604876号公報

# [0005]

【発明が解決しようとする課題】 ところが、上記のような外壁26を備えたハニカム触媒担体25にあっては、複数のセル23の内部(セル23を区画する隔壁24)に触媒液を含浸させ、これを乾燥し、焼き付ける触媒担持工程において、外壁26にクラックが発生したり、或いはセル構造体21から外壁26が剥離するという問題があった。また、前記触媒担持工程において、ハニカム触媒担体25の各部分における触媒成分の濃度分布が不均一になるという問題があった。より具体的には、ハニカム触媒担体25の外周部近傍の触媒濃度が高濃度となる



【0006】 本発明は上述のような従来技術の問題点に鑑みなされたものであり、その目的とするところは、外壁を備えたハニカム触媒担体に関し、触媒担持工程において、外壁におけるクラックの発生や外壁の剥離を有効に防止することができ、かつ、ハニカム触媒担体の各部分における触媒成分の濃度分布を均一化し得るハニカム触媒担体及びその製造方法を提供することにある。

### [0007]

が生じていた。

【課題を解決するための手段】 本発明者は、上述の課題を解決するべく鋭意研究した結果、ハニカム触媒担体を構成するセル構造体において、セル構造体を構成する多孔質体のうち所定厚さの最外周部分に、燃焼により焼失する非水溶性の有機物質、又は無機物質が含浸された含浸部分を形成すること等によって、上記目的を達成することができることを見出し、本発明を完成させた。即ち、本発明は、以下のハニカム触媒担体及びその製造方法を提供するものである。

【0008】 [1] 多数の細孔を有する多孔質体からなり、流体の流路となる複数のセルを有するハニカム状に形成されたセル構造体と、前記セル構造体の外周部を被覆するように配設された、多孔質体からなる外壁とを備えてなるハニカム触媒担体であって、前記セル構造体を構成する多孔質体のうち所定厚さの最外周部分に、燃焼により焼失する非水溶性の有機物質、又は無機物質が含浸された含浸部分が形成されてなることを特徴とするハニカム触媒担体。

【0009】 [2] 前記含浸部分が、前記セル構造体を構成する多孔質体の他の部分よりも下記式(1)に規定される透過性が低い上記[1]に記載のハニカム触媒担体。

【数5】

$$k = \frac{\mu \cdot L}{A} \cdot \left(\frac{\Delta Q}{\Delta P}\right) \qquad \cdots (1)$$

k:透過性 ( $\mu$  m<sup>2</sup>)

μ:20℃における空気の粘性係数(μPa・秒)

L:サンプル厚(mm)

A:サンプルの空気透過面積(cm²)

△Q/△P:流出空気流量/圧縮空気圧の傾き((cc/秒)/psi)

【0010】 [3] 多数の細孔を有する多孔質体からなり、流体の流路となる複数のセルを有するハニカム状に形成されたセル構造体と、前記セル構造体の外周部を被覆するように配設された、多孔質体からなる外壁とを備えてなるハニカム触媒担体であって、前記セル構造体の外周部と、前記外壁の内周面との間に、無機物質からなる中間層が形成されてなること特徴とするハニカム触媒担体。

【0011】 [4] 前記中間層が、前記セル構造体を構成する多孔質体よりも下記式(1)に規定される透過性が低い上記[3]に記載のハニカム触媒担体

【数6】

$$k = \frac{\mu \cdot L}{A} \cdot \left(\frac{\Delta Q}{\Delta P}\right) \qquad \cdots (1)$$

k:透過性 (µm²)

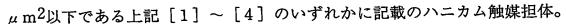
μ:20℃における空気の粘性係数(μPa・秒)

L:サンプル厚(mm)

A:サンプルの空気透過面積(cm²)

△Q/△P:流出空気流量/圧縮空気圧の傾き((cc/秒)/psi)

【0012】 [5] 前記含浸部分又は前記中間層の前記透過性が、0.70



【0013】 [6] 多数の細孔を有する多孔質体からなり、流体の流路となる複数のセルを有するハニカム状に形成されたセル構造体と、前記セル構造体の外周部を被覆するように配設された、多孔質体からなる外壁とを備えてなるハニカム触媒担体であって、前記外壁を構成する多孔質体のうち所定厚さの最外周部分に、燃焼により焼失する非水溶性の有機物質、又は無機物質が含浸された含浸部分が形成されてなることを特徴とするハニカム触媒担体。

【0014】 [7] 前記含浸部分が、前記外壁を構成する多孔質体の他の部分よりも下記式(1)に規定される透過性が低い上記[6]に記載のハニカム触媒担体。

【数7】

$$k = \frac{\mu \cdot L}{A} \cdot \left(\frac{\Delta Q}{\Delta P}\right) \qquad \cdots \tag{1}$$

k:透過性 (μm²)

μ:20℃における空気の粘性係数 (μPa・秒)

L:サンプル厚(mm)

A:サンプルの空気透過面積(cm²)

△Q/△P:流出空気流量/圧縮空気圧の傾き((cc/秒)/psi)

【0015】 [8] 多数の細孔を有する多孔質体からなり、流体の流路となる複数のセルを有するハニカム状に形成されたセル構造体と、前記セル構造体の外周部を被覆するように配設された、多孔質体からなる外壁とを備えてなるハニカム触媒担体であって、前記外壁を構成する多孔質体の全体が、燃焼により焼失する非水溶性の有機物質、又は無機物質が含浸された含浸部分であることを特徴とするハニカム触媒担体。

【0016】 [9] 多数の細孔を有する多孔質体からなり、流体の流路となる複数のセルを有するハニカム状に形成されたセル構造体と、前記セル構造体の外周部を被覆するように配設された、多孔質体からなる外壁とを備えてなるハニ

カム触媒担体であって、前記外壁の外周部を被覆するように、燃焼により焼失する非水溶性の有機物質、又は無機物質からなる被膜が形成されてなることを特徴とするハニカム触媒担体。

【0017】 [10] 前記被膜が、前記外壁を構成する多孔質体よりも下記式(1)に規定される透過性が低い上記[9]に記載のハニカム触媒担体。

【数8】

$$k = \frac{\mu \cdot L}{A} \cdot \left(\frac{\Delta Q}{\Delta P}\right) \qquad \cdots (1)$$

k:透過性 (μm²)

μ:20℃における空気の粘性係数 (μPa・秒)

L:サンプル厚(mm)

A:サンプルの空気透過面積(c m²)

△Q/△P:流出空気流量/圧縮空気圧の傾き((cc/秒)/psi)

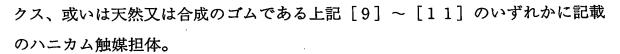
【0018】 [11] 前記含浸部分を含む外壁、前記外壁を構成する多孔質体の全体、又は前記被膜が形成された外壁の前記透過性が、 $0.04 \, \mu \, \mathrm{m}^2$ 以下である上記  $[6]\sim[10]$  のいずれかに記載のハニカム触媒担体。

【0019】 [12] 前記有機物質が、石油系炭化水素油、シリコーンオイル、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、ワックス、又はこれらの混合物である上記[1]、[2]、[5]~[8]、又は[11]のいずれかに記載のハニカム触媒担体。

【0020】 [13] 前記無機物質が、セラミックゾル、アルキルシラン化合物、又はこれらの混合物である上記 [1]、 [2]、又は [5] ~ [11] のいずれかに記載のハニカム触媒担体。

【0021】 [14] 前記無機物質が、1種又は2種以上のセラミックである上記  $[3] \sim [5]$ 、又は  $[9] \sim [11]$  のいずれかに記載のハニカム触媒担体。

【0022】 [15] 前記有機物質が、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、ワッ



【0023】 [16] 多数の細孔を有する多孔質体からなり、流体の流路となる複数のセルを有するハニカム状に形成されたセル構造体において、前記セル構造体を構成する多孔質体のうち所定厚さの最外周部分に、燃焼により焼失する非水溶性の有機物質、又は無機物質を含浸して含浸部分を形成した後、前記セル構造体の外周部を被覆するように多孔質体からなる外壁を配設することを特徴とするハニカム触媒担体の製造方法。

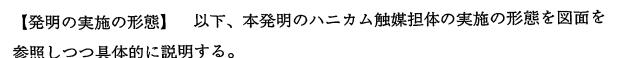
【0024】 [17] 多数の細孔を有する多孔質体からなり、流体の流路となる複数のセルを有するハニカム状に形成されたセル構造体の外周部に、無機物質を付着させて中間層を形成した後、前記中間層を被覆するように多孔質体からなる外壁を配設することを特徴とするハニカム触媒担体の製造方法。

【0025】 [18] 多数の細孔を有する多孔質体からなり、流体の流路となる複数のセルを有するハニカム状に形成されたセル構造体の外周部を被覆するように多孔質体からなる外壁を配設した後、前記外壁を構成する多孔質体のうち所定厚さの最外周部分に、燃焼により焼失する非水溶性の有機物質、又は無機物質を含浸して含浸部分を形成することを特徴とするハニカム触媒担体の製造方法

【0026】 [19] 多数の細孔を有する多孔質体からなり、流体の流路となる複数のセルを有するハニカム状に形成されたセル構造体の外周部を被覆するように多孔質体からなる外壁を配設した後、前記外壁を構成する多孔質体の全体に、燃焼により焼失する非水溶性の有機物質、又は無機物質を含浸して含浸部分を形成することを特徴とするハニカム触媒担体の製造方法。

【0027】 [20] 多数の細孔を有する多孔質体からなり、流体の流路となる複数のセルを有するハニカム状に形成されたセル構造体の外周部を被覆するように多孔質体からなる外壁を配設した後、前記外壁の外周部を被覆するように、燃焼により焼失する非水溶性の有機物質、又は無機物質を付着させて被膜を形成することを特徴とするハニカム触媒担体の製造方法。

[0028]



【0029】 本発明者は、本発明のハニカム触媒担体を開発するに際し、まず、触媒担持工程において、外壁にクラックが発生したり、或いはセル構造体から外壁が剥離してしまう理由を検討した。その結果、触媒担持工程において、複数のセルの内部(セルを区画する隔壁)に触媒液を含浸させ、これを乾燥する場合には、乾燥機の加熱体(ヒータ等)がハニカム触媒担体の外周側に設置されていること等の理由により、ハニカム触媒担体の外周側から乾燥が進行するため、これに伴って、触媒液がハニカム触媒担体の外周側(外壁側)に移動してしまい、ハニカム触媒担体の各部分における触媒成分の濃度分布が不均一になることに起因して、外壁にクラックが発生したり、或いはセル構造体から外壁が剥離してしまうということを見出した。

【0030】 より具体的に説明すると、上記の現象により、ハニカム触媒担体の外周部近傍の触媒濃度が高濃度となるため、この高濃度の触媒成分が乾燥時に結晶化ないし膨張し、外壁にクラックが発生したり、或いはセル構造体から外壁が剥離してしまうのである。

【0031】 上記のように、外壁にクラックが発生したり、或いはセル構造体から外壁が剥離してしまうのは、触媒担持工程における乾燥に伴って、触媒液がハニカム触媒担体の外周側(外壁側)に移動してしまうことに起因するものであるため、このような事態を防止するためには、触媒液のハニカム触媒担体の外周側(外壁側)への移動を抑制すればよいということになる。

【0032】 そこで、本発明においては、ハニカム触媒担体を構成するセル構造体において、セル構造体を構成する多孔質体のうち所定厚さの最外周部分に、燃焼により焼失する非水溶性の有機物質、又は無機物質が含浸された含浸部分を形成することとした。このようにすると、触媒担持工程における乾燥時において、ハニカム触媒担体の外周側に乾燥機の加熱体が配置されていたとしても、触媒液のハニカム触媒担体の外周側(外壁側)への移動が抑制されるため、外壁にクラックが発生したり、或いはセル構造体から外壁が剥離してしまう事態を有効に防止することができる。また、この結果として、ハニカム触媒担体の外周部近傍

の触媒濃度が高濃度となる一方、ハニカム触媒担体の中心部近傍の触媒濃度が低 濃度となるという問題も回避することができ、ハニカム触媒担体の各部分におけ る触媒成分の濃度分布を均一化することが可能となる。

## 【0033】 (1) 第1の実施態様

本発明の第1の実施態様は、例えば、図1に示すように、セル構造体1を構成する多孔質体のうち所定厚さの最外周部分に、燃焼により焼失する非水溶性の有機物質、又は無機物質が含浸された含浸部分を形成してなるハニカム触媒担体5である。このようなハニカム触媒担体5では、含浸部分1 a は、セル構造体1を構成する多孔質体の他の部分1 b よりも透過性が低くなる。なお、本発明に言う「透過性」とは、下記式(1)によって規定されるものである(測定方法の詳細については、実施例の項において説明する)。

### 【数9】

$$k = \frac{\mu \cdot L}{A} \cdot \left(\frac{\Delta Q}{\Delta P}\right) \qquad \cdots (1)$$

k:透過性 (μm²)

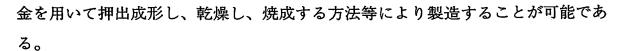
μ:20℃における空気の粘性係数 (μPa・秒)

L:サンプル厚(mm)

A:サンプルの空気透過面積(cm²)

△Q/△P:流出空気流量/圧縮空気圧の傾き((cc/秒)/psi)

【0034】 例えば、図3に示すように、セル構造体1は、多数の細孔を有する多孔質体からなり、極めて薄い隔壁4によって区画されることによって、流体の流路となる複数のセル3を有するハニカム状に形成されている。材質は特に限定されないが、多数の細孔を有する多孔質体であることが必要であるため、通常は、セラミックからなる焼結体、特に、コージェライトからなる焼結体が好適に用いられる。コージェライトからなる焼結体は熱膨張係数が小さく、耐熱衝撃性や機械的強度に優れる点において好ましい。このようなセル構造体は、例えば、適当な粘度に調整した坏土を、所望のセル形状、隔壁厚さ、セル密度を有する口

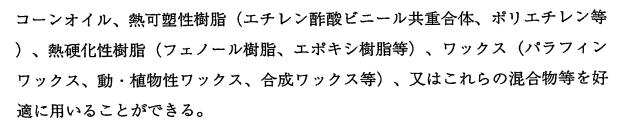


【0035】 セル構造体としては、例えば、図4に示すような、複数のセル43の入口側端面Bと出口側端面Cとを互い違いに目封じ部42によって目封じした構造のセル構造体41が用いられる場合がある。このような構造のセル構造体41によれば、被処理ガス $G_1$ を入口側端面Bからセル43に導入すると、ダストやパティキュレートが隔壁44において捕集される一方、多孔質の隔壁44を透過して隣接するセル43に流入した処理済ガス $G_2$ が出口側端面Cから排出されるため、被処理ガス $G_1$ 中のダストやパティキュレートが分離された処理済ガス $G_2$ を得ることができる。即ち、触媒担体にフィルタとしての機能を付加することができる点において好ましい。

【0036】 本実施態様のハニカム触媒担体は、セル構造体において、セル構造体を構成する多孔質体のうち所定厚さの最外周部分に、燃焼により焼失する非水溶性の有機物質、又は無機物質を含浸して含浸部分を形成した後、セル構造体の外周部を被覆するように多孔質体からなる外壁を配設することによって製造することができる。

【0037】 有機物質を含浸させた場合には、セル構造体を構成する多孔質体の透過性を低下せしめることができることに加え、触媒担持工程における焼き付けの際に、有機物質が焼失するため、ハニカム触媒体(ハニカム触媒担体に触媒が担持された状態のものを意味する)の内部に本来不要な有機物質が残存することがないという利点がある。また、ハニカム触媒体が必要以上に高剛性とならず、耐熱衝撃性が低下することもない点において好ましい。

【0038】 上記有機物質は、触媒液の含浸時に溶解してしまうことを防止するため、非水溶性であることが必要であるが、燃焼により焼失するものであってもよい。少なくとも触媒担持工程における乾燥(50~150℃程度)の際に、透過性が低くなっていれば、触媒液の移動を防止することができるため、本発明の効果を得ることができるからである。従って、その後の焼き付け(400~600℃程度)の際に、含浸した有機物質が燃焼により焼失してしまっても、問題が生じることはない。上記有機物質としては、例えば、石油系炭化水素油、シリ



【0039】 上記有機物質の代わりに、無機物質を含浸させることによっても、セル構造体を構成する多孔質体の透過性を低下せしめることができる。上記無機物質としては、例えば、セラミックゾル(シリカゾル、アルミナゾル等)、アルキルシラン化合物、又はこれらの混合物等を好適に用いることができる。

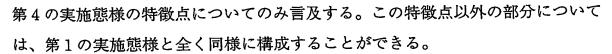
【0040】 なお、含浸部分は、セル構造体を構成する多孔質体のうち所定厚さの最外周部分に形成されるが、セル構造体の最外周部分に隙間なく含浸部分が形成されている限りにおいて、その厚さは特に限定されるものではない。例えば、セル構造体の中心部近傍まで含浸部分が形成されていてもよい。

【0041】 上記含浸部分が形成されたセル構造体の外周部には、これを被覆するように多孔質体からなる外壁が配設される。

【0042】 上記のような外壁は、セル構造体の外周部に、外壁形成用のセラミックコート材を塗布した後、これを乾燥する方法等により配設することが可能である。ここでは、高温の焼成(コージェライトであれば、1400~1450 で程度)を行わず、比較的低温の乾燥(20~120℃)のみに止めているため、含浸された有機物質が焼失することはない。但し、含浸させる物質として、無機物質を用いる場合には、更に高温の乾燥を実施してもよい。なお、外壁形成用のセラミックコート材としては、セラミック焼結体(特に、コージェライト焼結体)を粉砕してなる粉末を主成分とする材料をスラリー状としたものを好適に用いることができる。

【0043】 外壁の厚さは特に限定されないが、通常は、0.3~2.0mm 程度である。0.3mmより小さいと、外壁が薄くなるため、ハニカム触媒担体 の強度の維持が難しくなることがある。2.0mmより大きいと外壁内での温度 勾配がつき易くなるため、耐熱衝撃性が低下することがある。

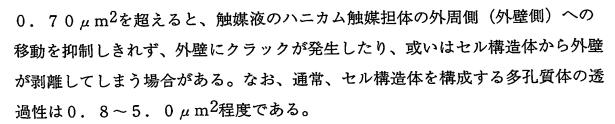
【0044】 上記第1の実施態様の他、以下に掲げる第2~第4の実施態様によっても、本発明の効果を享受することができる。なお、以下の項には、第2~



## 【0045】 (2) 第2の実施態様

本発明の第2の実施態様は、例えば、図5に示すように、セル構造体1の外周部と、外壁6の内周面との間に、無機物質からなる中間層7が形成されてなるハニカム触媒担体5である。即ち、第1の実施態様がセル構造体の一部に含浸部分を形成したのとは異なり、本実施態様はセル構造体とは別個に中間層を形成するものである。このようなハニカム触媒担体5では、中間層7は、セル構造体1を構成する多孔質体よりも透過性が低くなる。

- 【0046】 本実施態様のハニカム触媒担体は、セル構造体の外周部に、無機物質を付着させて中間層を形成した後、その中間層を被覆するように多孔質体からなる外壁を配設することによって製造することができる。
- 【0047】 本実施形態のハニカム触媒担体は、セル構造体とは別個に中間層を形成するものであるため、中間層を構成する物質を燃焼により焼失する有機物質とすると、触媒担持工程における焼き付けの際に、有機物質が焼失し、セル構造体と外壁との剥離が発生するおそれがある。従って、本実施形態における中間層は、無機物質により構成する必要がある。
- 【0048】 中間層を構成する無機物質は、セル構造体を構成する多孔質体よりも透過性が低い限りにおいて特に限定されないが、1種又は2種以上のセラミック(シリカ、アルミナ等)を好適に用いることができ、具体的には、セラミック粉末を主成分とする材料をスラリー状とした中間層形成用のセラミックスラリーを、セル構造体の外周部に塗布した後、これを乾燥し、所望により焼成する方法等により中間層を配設することが可能である。中間層の透過性を更に低下せしめるために、セラミックゾル(シリカゾル、アルミナゾル等)等を併用してもよい。具体的には、セル構造体の外周部に、中間層形成用のセラミックスラリー等を塗布・乾燥等して中間層を作製した後、その中間層にセラミックゾルを任意の回数含浸させ、透過性を更に低下せしめることもできる。
- 【0049】 上述した第1の実施態様、及び第2の実施態様においては、含浸部分又は中間層の透過性を $0.70\mu$ m<sup>2</sup>以下とすることが好ましい。透過性が



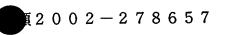
## 【0050】 (3) 第3の実施態様

本発明の第3の実施態様は、例えば、図6に示すように、外壁6を構成する多 孔質体のうち所定厚さの最外周部分に、燃焼により焼失する非水溶性の有機物質 、又は無機物質が含浸された含浸部分6 a が形成されてなるハニカム触媒担体5 である。即ち、第1の実施態様がセル構造体の一部に含浸部分を形成したのとは 異なり、本実施態様は外壁の一部に含浸部分を形成するものである。このような ハニカム触媒担体5では、含浸部分6 a は、外壁6を構成する多孔質体の他の部 分6 b よりも透過性が低くなる。

【0051】 本実施態様のハニカム触媒担体は、セル構造体の外周部を被覆するように多孔質体からなる外壁を配設した後、外壁を構成する多孔質体のうち所定厚さの最外周部分に、燃焼により焼失する非水溶性の有機物質、又は無機物質を含浸して含浸部分を形成することによって製造することができる。

【0052】 第3の実施態様においては、外壁を構成する多孔質体の全体が、 燃焼により焼失する非水溶性の有機物質、又は無機物質が含浸された含浸部分で あってもよい。このようなハニカム触媒担体は、セル構造体の外周部を被覆する ように多孔質体からなる外壁を配設した後、外壁を構成する多孔質体の全体に、 燃焼により焼失する非水溶性の有機物質、又は無機物質を含浸して含浸部分を形 成することによって製造することができる。

【0053】 上記有機物質としては、第1の実施態様と同様のもの、例えば、石油系炭化水素油、シリコーンオイル、熱可塑性樹脂(エチレン酢酸ビニール共重合体、ポリエチレン等)、熱硬化性樹脂(フェノール樹脂、エポキシ樹脂等)、ワックス(パラフィンワックス、動・植物性ワックス、合成ワックス等)、又はこれらの混合物等を好適に用いることができる。上記無機物質も、第1の実施態様と同様のもの、例えば、セラミックゾル(シリカゾル、アルミナゾル等)、アルキルシラン化合物、又はこれらの混合物等を好適に用いることができる。



【0054】 なお、含浸部分は、外壁を構成する多孔質体のうち所定厚さの最外間部分、又は全体に形成されるが、何れの場合も外壁の最外周部分に隙間なく 含浸部分が形成されていればよい。

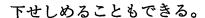
# 【0055】 (4) 第4の実施態様

本発明の第4の実施態様は、例えば、図7に示すように、外壁6の外周部を被覆するように、燃焼により焼失する非水溶性の有機物質、又は無機物質からなる被膜が形成されてなるハニカム触媒担体5である。即ち、第3の実施態様が外壁の一部、或いは全体に含浸部分を形成したのとは異なり、本実施態様は外壁とは別個に被膜を形成するものである。このようなハニカム触媒担体5では、被膜8は、外壁6を構成する多孔質体よりも透過性が低くなる。

【0056】 本実施態様のハニカム触媒担体は、セル構造体の外周部を被覆するように多孔質体からなる外壁を配設した後、外壁の外周部を被覆するように、 燃焼により焼失する非水溶性の有機物質、又は無機物質を付着させて被膜を形成することによって製造することができる。

【0057】 被膜を構成する有機物質としては、熱可塑性樹脂(エチレン酢酸ビニール共重合体、ポリエチレン等)、熱硬化性樹脂(フェノール樹脂、エポキシ樹脂等)、ワックス(パラフィンワックス、動・植物性ワックス、合成ワックス等)、或いは天然又は合成のゴム、具体的には、天然ゴム(ラテックス)等を好適に用いることができ、外壁の外周部に、これらの有機物質を塗布する方法等により被膜を形成することが可能である。

【0058】 被膜を構成する無機物質としては、外壁を構成する多孔質体よりも透過性が低い限りにおいて特に限定されないが、1種又は2種以上のセラミック(シリカ、アルミナ等)を好適に用いることができ、具体的には、セラミック粉末を主成分とする材料をスラリー状とした被膜形成用のセラミックスラリーを、外壁の外周部に塗布した後、これを乾燥し、所望により焼成する方法等により被膜を配設することが可能である。膜の透過性を更に低下せしめるために、セラミックゾル(シリカゾル、アルミナゾル等)等を併用してもよい。具体的には、外壁の外周部に、被膜形成用のセラミックスラリー等を塗布・乾燥等して被膜を作製した後、その被膜にセラミックゾルを任意の回数含浸させ、透過性を更に低



【0059】 上述した第3の実施態様、及び第4の実施態様においては、含浸部分を含む外壁、外壁を構成する多孔質体の全体、又は被膜が形成された外壁の透過性を $0.04\,\mu\,\mathrm{m}^2$ 以下とすることが好ましい。透過性が $0.04\,\mu\,\mathrm{m}^2$ を超えると、触媒液のハニカム触媒担体の外周側(外壁側)への移動を抑制しきれず、外壁にクラックが発生したり、或いはセル構造体から外壁が剥離してしまう場合がある。なお、通常、外壁を構成する多孔質体の透過性は $0.045\sim0.1\,\mu\,\mathrm{m}^2$ 程度である。

#### [0060]

【実施例】 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら 実施例に限定されるものではない。

#### [0061]

## [セル構造体の製造]

まず、以下の方法によりセル構造体を製造した。タルク、カオリン、アルミナ、シリカ等を、焼成後の組成がコージェライトの理論組成(2 Mg O・2 A 12 O3・5 S i O2)となるように混合したコージェライト原料粉末に、成形助剤、造孔剤、及び水を加え、混合・混練してなる坏土を押出成形し、乾燥することによって、セル構造体(成形乾燥体)を製造した。この成形乾燥体については、複数のセルの開口部に目封じ材を導入し、乾燥することによって、複数のセルの入口側端面Bと出口側端面Cとを互い違いに目封じ部によって目封じした構造のセル構造体(成形乾燥体)とした(図 4 参照)。このセル構造体(成形乾燥体)を焼成して焼結体とした後、外周部を研削加工により除去して外径を調整し、外径270mmのセル構造体とした。なお、このセル構造体の長さは305mm、隔壁厚さは0.3mm、セルピッチは1.5mmである。

## [0062]

[ハニカム触媒担体の製造]

#### (比較例1)

上記セル構造体の外周面に外壁形成用のセラミックコート材(コージェライト 焼結体を粉砕してなる粉末を主成分とする材料をスラリー状としたもの)を塗布 し、乾燥することにより硬化させ、ハニカム触媒担体を得た。外壁の厚さは  $0.75\,\mathrm{mm}$  とした。表 1 に示すように、セル構造体部分の透過性は  $0.99\,\mathrm{(\mu\,m^2)}$  、外壁部分の透過性は  $0.045\,\mathrm{(\mu\,m^2)}$  であった。

[0063]

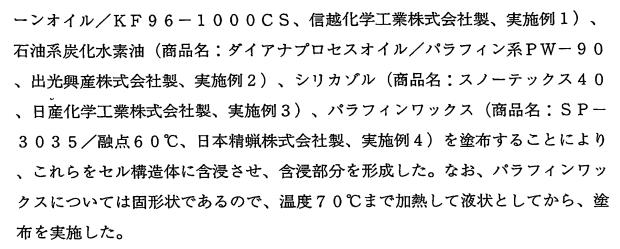


								・もの推治体	-外壁
	也V構造体 含浸部分	外壁 含浸部分	外壁模	触媒成分濃度(%)	震度(%)	外壁の剝	外壁の剥離・クラック	·也r構造体十含 沒部分	·外壁+含浸部分 /被膜
				基材中心部	外壁部	奉	カデック	透過性 k(μ m²)	透過性 k(μ m²)
11.##/1514			,	0.8	9.5	数力所発生	多量発生	0.99	0.045
CEXVI				a c	0.0	<u> </u>	少量祭生	0.55	1
実施例1	シリコーンオイル			0,0		-	<b>拉黎黑小</b>	0.51	ŧ
軍権例2	石油系炭化水素油	ı	_	3.8	<u>Σ</u>	78°	少量光芒	5.5	
出格室の	331437 11.	l	1	3.1	2.5	なし	少量発生	0.62	-
大幅である。				6.7	17	<b>₹</b>	今中部件	0.45	1
実施例4	パラスシワックス	1	-	7:4	-	28			0000
事権値に	ı	シリーンオイル	1	4.5	1.8	が	なし		0.008
X S S S S S S S S S S S S S S S S S S S		が出たさまだす!	1	4.7	<u>.</u>	#; L	なし	1	0.007
実施例6	-	も 共 来 に に 来 は に に 来 は に に れ に れ に に に に に に に に に に に に に に					10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 1		0100
电插倒7	1	シリカソプル	1	4.0	2.1	136	僅かに発生	1	0.000
CIET H		マニナニニント会物	ı	3.6	2.2	なし	僅かに発生	1	0.028
天配別の		21 HOLD 17 MAN 1	H-08-1-1 (5-5-0-62)		1.2	なし	なし	ı	0.009
東語例9	•		XXX 4/17/V	1					

# [0064]

(実施例1~4)

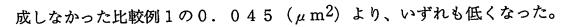
上記セル構造体の外周部全体に、シリコーンオイル(商品名:ジメチルシリコ



【0065】 その後、セル構造体の外周面に外壁形成用のセラミックコート材(コージェライト焼結体を粉砕してなる粉末を主成分とする材料をスラリー状としたもの)を塗布し、乾燥することにより硬化させ、ハニカム触媒担体を得た。外壁の厚さは0.75mmとした。表1に示すように、含浸部分を含むセル構造体の透過性は各々0.55  $(\mu m^2)$ 、0.51  $(\mu m^2)$ 、0.62  $(\mu m^2)$ 、0.45  $(\mu m^2)$  となり、含浸部分を形成しなかった比較例1の0.99  $(\mu m^2)$  より、いずれも低くなった。

## [0066]

#### (実施例5~8)



## [0067]

#### (実施例9)

上記セル構造体の外周面に外壁形成用のセラミックコート材(コージェライト 焼結体を粉砕してなる粉末を主成分とする材料をスラリー状としたもの)を塗布 し、乾燥することにより硬化させた。外壁の厚さは  $0.75\,\mathrm{mm}$  とした。その後、外壁の外周部全体に天然ゴム/ラテックス(商品名:HYLATEX-HA/ 高アンモニアタイプ、野村貿易株式会社製)を塗布して外壁に付着させ、被膜(厚さ  $0.2\,\mathrm{mm}$ )を形成することにより、ハニカム触媒担体を得た。表 1 に示すように、被膜が形成された外壁の透過性は  $0.009\,(\mu\,\mathrm{m}^2)$  となり、被膜を形成しなかった比較例  $100.045\,(\mu\,\mathrm{m}^2)$  より低くなった。

#### [0068]

#### [透過性の測定]

上記比較例 1、及び実施例  $1\sim 9$  のハニカム触媒担体については、キャピラリ・フロー・ポロメータ(Capillary Flow Porometer)を用い、以下の方法により透過性を測定した。

【0069】 まず、比較例1、及び実施例 $1\sim4$ については、セル構造体、及びその含浸部分の $\phi30$ mm×厚さ0.3mmの測定サンプルを、比較例1、及び実施例 $5\sim9$ については、外壁、及びその含浸部分又は被膜の $\phi30$ mm×厚さ0.8mmの測定サンプルを用意した。

【0070】 次いで、各測定サンプルを  $\phi$  20 mmのOリングにより上下方向から挟持することによってシールをして、圧縮空気が漏れないようにセットした。更に、各測定サンプルの下側より圧縮空気を導入し(0~1 p s i の圧力範囲で徐々に昇圧する)、各測定サンプルの上側より流出する空気流量( $\Delta$  Q:流出空気流量)を計測した。計測結果を下記式(1)に代入し、透過性 k ( $\mu$  m²)を算出した。なお、 $\mu$  = 18.24 ( $\mu$  P a・秒)、L = 0.3 (mm) 又は0.8 (mm)、A = 3.142 (c m²) (Oリングの外径が  $\phi$  20 mmであるため)とした。その結果を表1に示す。



$$k = \frac{\mu \cdot L}{A} \cdot \left(\frac{\Delta Q}{\Delta P}\right) \qquad \cdots (1)$$

k:透過性 (μ m²)

μ:20℃における空気の粘性係数(μPa・秒)

L:サンプル厚(mm)

A:サンプルの空気透過面積(cm²)

 $\Delta Q/\Delta P$ :流出空気流量/圧縮空気圧の傾き((cc/秒)/psi)

#### [0072]

#### 「触媒担持〕

上記比較例1、及び実施例1~9のハニカム触媒担体に、触媒液(特開平10~128118号公報等に開示されている硝酸塩系の水溶液/25%濃度)を含浸させた後、110℃の定温乾燥機内で乾燥し、550℃の電気炉で焼付けを実施し、ハニカム触媒担体のセルを区画する隔壁に触媒成分を担持させた。そして、セル構造体中心部と外壁部からサンプルを切り出して、各々のサンプルを誘導結合高周波プラズマ発光分析(ICP)し、触媒成分濃度を測定(定量)した。その結果を表1に示す。

[0073]

#### [結果]

(比較例1)



表1に示すように、排ガス浄化性能に寄与するセル構造体中心部の触媒成分濃度が低く、逆に、排ガス浄化性能に寄与しない外壁部の触媒成分濃度は高くなってしまった。即ち、ハニカム触媒担体の各部分における触媒成分の濃度分布が不均一であった。また、外壁におけるクラックや外壁の剥離が多数発生した。

### [0074]

#### (実施例1~4)

表1に示すように、排ガス浄化性能に寄与するセル構造体中心部の触媒成分濃度低下を抑制することができ、排ガス浄化性能に寄与しない外壁部の触媒成分濃度を低くすることができた。即ち、ハニカム触媒担体の各部分における触媒成分の濃度分布を均一化することができた。また、外壁の剥離は全く認められず、外壁におけるクラック発生についても大幅に抑制された。即ち、外壁におけるクラックの発生や外壁の剥離を有効に防止することができた。

#### [0075]

#### (実施例5~8)

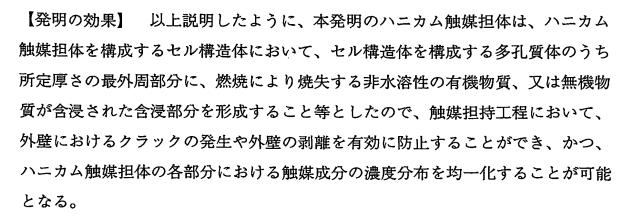
表1に示すように、排ガス浄化性能に寄与するセル構造体中心部の触媒成分濃度低下を抑制することができ、排ガス浄化性能に寄与しない外壁部の触媒成分濃度を低くすることができた。即ち、ハニカム触媒担体の各部分における触媒成分の濃度分布を均一化することができた。また、外壁の剥離は全く認められず、外壁におけるクラック発生についても大幅に抑制された。即ち、外壁におけるクラックの発生や外壁の剥離を有効に防止することができた。

#### [0076]

#### (実施例9)

表1に示すように、排ガス浄化性能に寄与するセル構造体中心部の触媒成分濃度低下を抑制することができ、排ガス浄化性能に寄与しない外壁部の触媒成分濃度を低くすることができた。即ち、ハニカム触媒担体の各部分における触媒成分の濃度分布を均一化することができた。また、外壁の剥離、及び外壁におけるクラック発生は全く認められなかった。即ち、外壁におけるクラックの発生や外壁の剥離を有効に防止することができた。

#### [0077]

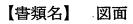


#### 【図面の簡単な説明】

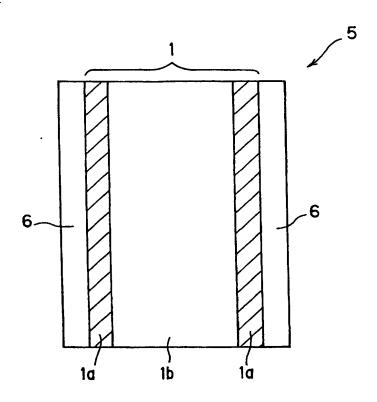
- 【図1】 本発明のハニカム触媒担体をその中心軸に沿って切断した模式的断面 図である。
- 【図2】 外壁を備えたハニカム触媒担体をその中心軸に垂直な平面で切断した 断面図である。
- 【図3】 本発明のハニカム触媒担体を構成するセル構造体をその中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。
- 【図4】 複数のセルを互い違いに目封じ部によって目封じした構造のセル構造体の模式的断面図である。
- 【図5】 本発明のハニカム触媒担体をその中心軸に沿って切断した模式的断面図である。
- 【図6】 本発明のハニカム触媒担体をその中心軸に沿って切断した模式的断面 図である。
- 【図7】 本発明のハニカム触媒担体をその中心軸に沿って切断した模式的断面図である。

#### 【符号の説明】

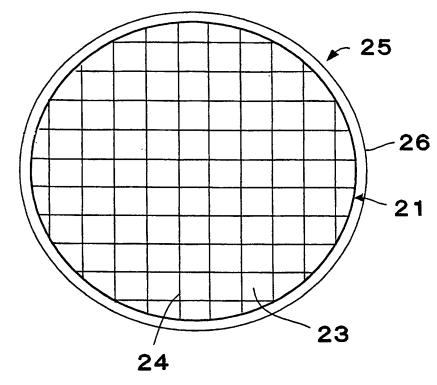
- 1, 21, 41…セル構造体、1a, 6a…含浸部分、1b, 6b…他の部分、
- 3, 23, 43…セル、4, 24, 44…隔壁、5, 25…ハニカム触媒担体、
- 6, 26…外壁、7…中間層、8…被膜、42…目封じ部。



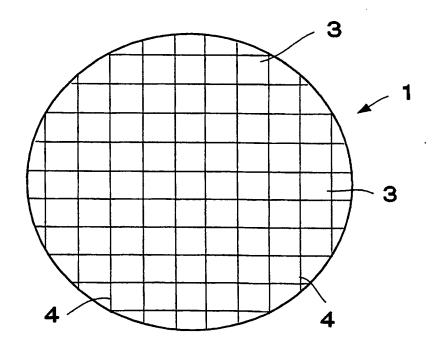
【図1】



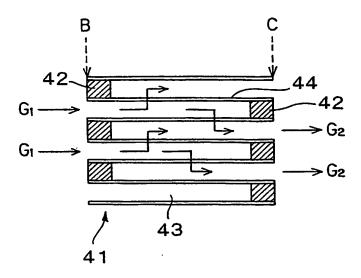




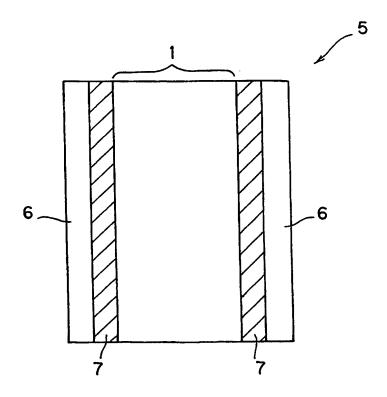
【図3】



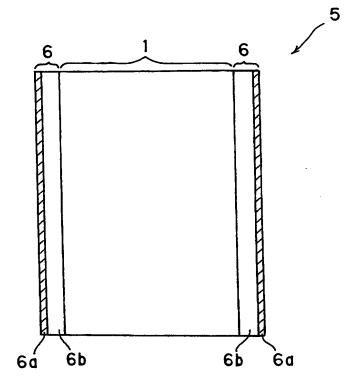




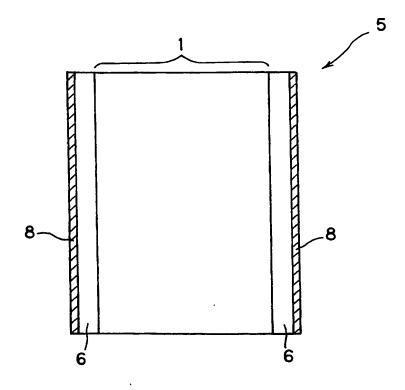
【図5】







【図7】





## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】 外壁を備えたハニカム触媒担体に関し、触媒担持工程において、外壁におけるクラックの発生や外壁の剥離を有効に防止することができ、かつ、ハニカム触媒担体の各部分における触媒成分の濃度分布を均一化し得るハニカム触媒担体及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 ハニカム触媒担体5を構成するセル構造体1において、セル構造体1を構成する多孔質体のうち所定厚さの最外周部分に、燃焼により焼失する非水溶性の有機物質、又は無機物質が含浸された含浸部分1aを形成する。

【選択図】 図1



# 特願2002-278657

# 出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000004064]

1. 変更年月日 [変更理由] 住 所 氏 名

1990年 8月24日 新規登録 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社